

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

G. Inoue et al,  
3/5/02  
Q68703  
2 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 9月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-288771

[ST.10/C]:

[JP2001-288771]

出 願 人

Applicant(s):

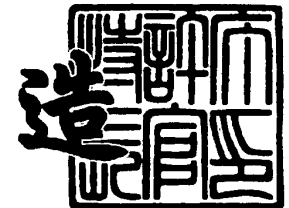
住友化学工業株式会社

J1002 U.S. PTO  
10/087858  
03/05/02

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3000084

【書類名】 特許願

【整理番号】 153300

【提出日】 平成13年 9月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 29/80  
C07C 69/54  
C07C 67/08

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

【氏名】 馬場 勝男

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

【氏名】 井上 剛

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

【氏名】 森藤 崇行

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075557

【弁理士】

【フリガナ】 サイヨウ

【氏名又は名称】 西教 圭一郎

【電話番号】 06-6268-1171

【選任した代理人】

【識別番号】 100072235

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉山 毅至

【選任した代理人】

【識別番号】 100101638

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣瀬 峰太郎

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-135628

【出願日】 平成13年 5月 2日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009106

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタクリル酸エステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタクリル酸またはメタクロレインと、  
メチルｔ-ブチルエーテルを接触分解して得られたメタノールとをエステル化反応させることを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項 2】 (a) メチルｔ-ブチルエーテルを接触分解させる接触分解工程と、

(b) 前記接触分解工程によって得られる生成物から、イソブチレンを含む成分を分離するイソブチレン分離工程と、

(c) 前記接触分解工程によって得られる生成物から、メタノール、ｔ-ブチルアルコール、水およびメチルｔ-ブチルエーテルを含む成分を得るメタノール回収工程と、

(d) 前記イソブチレン分離工程によって得られたイソブチレンを接触気相酸化することによって、メタクリル酸またはメタクロレインを得る酸化工程と、

(e) エステル化触媒を用いて、前記酸化工程で得たメタクリル酸またはメタクロレインと、前記メタノール回収工程で得たメタノールを含む成分とを反応させてエステル化するエステル化工程とを含むことを特徴とする請求項 1 記載のメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項 3】 前記メタノール回収工程が、メタノール、ｔ-ブチルアルコール、水およびメチルｔ-ブチルエーテルを含む前記成分からメタノールを精製するメタノール精製工程を含むことを特徴とする請求項 2 記載のメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項 4】 前記メタノール回収工程で得られるメタノールを含む成分が、下記 (I) ～ (IV) のいずれかの成分であることを特徴とする請求項 2 記載のメタクリル酸エステルの製造方法。

(I) メタノール、ｔ-ブチルアルコール、水およびメチルｔ-ブチルエーテルを含む成分であって、メタノールを 95 重量%以上含む成分

(II) 前記 (I) の成分から、メチルｔ-ブチルエーテルを分離して得られ

る成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

(III) 前記(I)の成分から、*t*-ブチルアルコールおよび水を分離して得られる成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

(IV) 前記(I)の成分から、*t*-ブチルアルコール、水およびメチル*t*-ブチルエーテルを分離して得られる成分であって、メタノールを99.9重量%以上含む成分

【請求項5】 (f) メチル*t*-ブチルエーテルを接触分解させる接触分解手段と、

(g) 前記接触分解手段によって得られる生成物から、イソブチレンを含む成分を分離するイソブチレン分離手段と、

(h) 前記接触分解手段によって得られる生成物から、メタノールを回収するメタノール回収手段と、

(i) 前記イソブチレン分離手段によって得られたイソブチレンを接触気相酸化することによって、メタクリル酸またはメタクロレインを得る酸化手段と、

(j) エステル化触媒を用いて、前記酸化手段によって得られたメタクリル酸またはメタクロレインと、前記メタノール回収手段で得た下記(I)～(IV)のいずれかの成分とを反応させてエステル化するエステル化手段とを含むことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造装置。

(I) メタノール、*t*-ブチルアルコール、水およびメチル*t*-ブチルエーテルを含む成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

(II) 前記(I)の成分から、メチル*t*-ブチルエーテルを分離して得られる成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

(III) 前記(I)の成分から、*t*-ブチルアルコールおよび水を分離して得られる成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

(IV) 前記(I)の成分から、*t*-ブチルアルコール、水およびメチル*t*-ブチルエーテルを分離して得られる成分であって、メタノールを99.9重量%以上含む成分

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、メタクリル酸メチルの製造方法に関する。さらに詳しくは、メチル t-ブチルエーテルの接触分解反応液から回収したメタノールと、メタクリル酸またはメタクロレインとを反応させるメタクリル酸メチルの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

メタクリル酸メチルは、一般にはメタクリル酸とメタノールを酸触媒の存在下に反応させて合成する。工業的製法においても、このエステル化反応が基本になる。すなわち、メタクリル酸とメタノールとを強酸性陽イオン交換樹脂などのエステル化触媒に接触させて反応させ、反応生成物は蒸留によって反応生成物であるメタクリル酸メチルと水および未反応のメタノールを含む留出分と、未反応のメタクリル酸を主成分とする高沸点成分に分離する。留出分は、冷却して油相と水相に分離し、油相から製品であるメタクリル酸メチルを取出すとともに、水相からはメタノールを回収してエステル化工程に戻し、メタノールの再利用が行われている。一方、高沸点成分からはメタクリル酸が回収され、これも再利用される。このように未反応原料については、反応生成物中から回収し、もとの反応系に戻してエステル化原料として再利用することにより、メタクリル酸メチルの製造コストの低減が図られている。

## 【0003】

しかし、異なる反応系から回収したメタノールをメタクリル酸メチルの製造原料に再利用する場合は、回収メタノール中に含まれる不純物の種類によっては、そのままエステル化原料として使用すると、生成物であるメタクリル酸メチル中に新たな不純物が混入することになる。そのためメタクリル酸メチルを精製して不純物を除去しなければならないが、精製処理工程が増えたり、製品の歩留が悪くなったりして、メタクリル酸メチルの製造コストが高くなる。一方、回収メタノール中の不純物を前もって精製により取り除くことができれば、エステル化原料として使用することも可能であるが、精製に複雑な処理工程を要したり、コストがかかる場合は、エステル化に再利用することはできない。このように回収メタノールが、メタクリル酸メチルの製造にリサイクルできるか否かは、回収メタ

ノールの精製工程や精製に要するコストに依存し、リサイクルできない場合は、最終的には燃焼による熱回収に利用するしかなく、メタノール資源が無駄になることになる。

## 【 0 0 0 4 】

メタクリル酸メチルの他方の製造原料であるメタクリル酸またはメタクロレインは、イソブチレンの接触気相酸化によって製造される。イソブチレンは、メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解によって製造されるが、このときメタノールも生成する。したがって、この生成メタノールを回収してメタクリル酸メチルの製造に再利用することができれば、メチルｔ-ブチルエーテルに由来する資源を全て有効利用できることになる。しかし、メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解反応生成物から回収したメタノールをメタクリル酸メチルの製造へ再利用するという先行技術は存在しない。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解生成物から回収したメタノールの再利用について検討した結果、簡単な蒸留処理を行うことによってメタクリル酸メチルの製造に再利用できることを見出し、本発明の完成に至った。すなわち本発明は、メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解生成物からメタノールを回収し、これを再利用するメタクリル酸メチルの製造方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、メタクリル酸またはメタクロレインと、メチルｔ-ブチルエーテルを接触分解して得られたメタノールとをエステル化反応させることを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法である。

## 【 0 0 0 7 】

本発明に従えば、メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解で生成するメタノールを回収して、これを再利用し、接触分解で得られたイソブチレンを接触気相酸化して得られるメタクリル酸またはメタクロレインと反応させることによって、メ

タノール資源を有効利用したメタクリル酸メチルの製造方法を提供することができる。従来、メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解反応生成物から回収したメタノールは、メチルｔ-ブチルエーテルの製造以外に再利用するのは困難であったが、本発明によりメタノール資源の有効利用が可能となる。メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解およびイソブチレンの接触気相酸化は、いずれもは従来公知の方法を用いて行うことができる。

## 【0008】

また本発明は、(a) メチルｔ-ブチルエーテルを接触分解させる接触分解工程と、

(b) 前記接触分解工程によって得られる生成物から、イソブチレンを含む成分を分離するイソブチレン分離工程と、

(c) 前記接触分解工程によって得られる生成物から、メタノール、ｔ-ブチルアルコール、水およびメチルｔ-ブチルエーテルを含む成分を得るメタノール回収工程と、

(d) 前記イソブチレン分離工程によって得られたイソブチレンを接触気相酸化することによって、メタクリル酸またはメタクロレインを得る酸化工程と、

(e) エステル化触媒を用いて、前記酸化工程で得たメタクリル酸またはメタクロレインと、前記メタノール回収工程で得たメタノールを含む成分とを反応させてエステル化するエステル化工程とを含むことを特徴とする。

## 【0009】

本発明に従えば、メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解反応生成物からイソブチレンを分離することによって回収したメタノールをエステル化のアルコール原料として再利用することができる。もう一方のエステル化原料であるメタクリル酸またはメタクロレインは、前記メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解反応生成物から得られるイソブチレンを接触気相酸化して得られる。前記接触気相酸化は従来公知の方法により行うことができる。ついで、酸や陽イオン交換樹脂などのエステル化触媒を用いて、前記回収メタノールとメタクリル酸またはメタクロレインとを反応させることによって、収率よくメタクリル酸メチルを製造することができる。



【0010】

また本発明は、前記メタノール回収工程が、メタノール、*t*-ブチルアルコール、水およびメチル*t*-ブチルエーテルを含む前記成分からメタノールを精製するメタノール精製工程を含むことを特徴とする。

【0011】

また本発明は、前記メタノール回収工程で得られるメタノールを含む成分が、下記(I)～(IV)のいずれかの成分であることを特徴とする。

(I) メタノール、*t*-ブチルアルコール、水およびメチル*t*-ブチルエーテルを含む成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

(II) 前記(I)の成分から、メチル*t*-ブチルエーテルを分離して得られる成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

(III) 前記(I)の成分から、*t*-ブチルアルコールおよび水を分離して得られる成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

(IV) 前記(I)の成分から、*t*-ブチルアルコール、水およびメチル*t*-ブチルエーテルを分離して得られる成分であって、メタノールを99.9重量%以上含む成分

【0012】

本発明に従えば、回収メタノールを蒸留によりさらに精製することによって、不純物のきわめて少ないメタクリル酸メチルを製造することができる。これにより回収メタノールの有効利用を図ることができる。

【0013】

また本発明は、(f) メチル*t*-ブチルエーテルを接触分解させる接触分解手段と、

(g) 前記接触分解手段によって得られる生成物から、イソブチレンを含む成分を分離するイソブチレン分離手段と、

(h) 前記接触分解手段によって得られる生成物から、メタノールを回収するメタノール回収手段と、

(i) 前記イソブチレン分離手段によって得られたイソブチレンを接触気相酸化することによって、メタクリル酸またはメタクロレインを得る酸化手段と、

(j) エステル化触媒を用いて、前記酸化手段によって得られたメタクリル酸またはメタクロレインと、前記メタノール回収手段で得た上記(I)～(IV)のいずれかの成分とを反応させてエステル化するエステル化手段とを含むことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造装置である。

## 【0014】

本発明に従えば、メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解で生成するメタノールを回収し、再利用してメタクリル酸メチルを製造する製造装置を提供することができる。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態によるメタクリル酸メチルの製造方法は、メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解において精製するメタノールを回収し、エステル化の原料として再利用することを特徴とする。メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解は、純度の高いイソブチレンを得る目的で行われるものであるが、その接触分解反応生成物中には、メタノール、イソブチレン、ｔ-ブチルアルコール、水および未反応のメチルｔ-ブチルエーテルなどが含まれている。したがって、反応生成物中からメタノールを回収し、エステル化の原料として使用するためには、まずイソブチレンを分離し、残った反応液についてメタノールの分離・回収を行う。

## 【0016】

以下、図面に従ってメタノールの回収工程を説明する。図1は、メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解反応生成物からメタノールを回収する工程を示すフロー図である。

## 【0017】

メチルｔ-ブチルエーテル供給ライン11より、メチルｔ-ブチルエーテルが供給され、接触分解工程1において、該メチルｔ-ブチルエーテルが接触分解される。この工程において生成される反応生成物は、接触分解反応生成物供給ライン12より、イソブチレン分離工程2に供給される。

## 【0018】

このイソブチレン分離工程2において、第1の低沸点成分であるイソブチレン

と、メタノール、*t*-ブチルアルコール、水およびメチル*t*-ブチルエーテルを含む第1の高沸点（重質）成分とに分離される。前記イソブチレンは、精製イソブチレン取出しライン13から得られる。

## 【0019】

第1の高沸点（重質）成分は、第1高沸点成分供給ライン14よりメタノール回収塔3へ供給される。メタノール回収塔3では、第1の高沸点成分を蒸留することによって、メタノールおよびメチル*t*-ブチルエーテルを含む第2の低沸点（軽質）成分と、メタノール、*t*-ブチルアルコールおよび水を含む第2の高沸点（重質）成分とに分離される。

## 【0020】

第2の低沸点成分は、メチル*t*-ブチルエーテルが混入しているが、メタノールを95重量%以上含んでいる。この混入しているメチル*t*-ブチルエーテルは、メタクリル酸またはメタクロレインとメタノールとをエステル化した後に蒸留などによって、生成したメタクリル酸メチルと分離することができるので、第2の低沸点（軽質）成分を、そのままエステル化原料として使用してもよい。その場合、第2の低沸点成分は、第2低沸点成分拔出しライン15aから得られる。また、第2の高沸点成分は、第2高沸点成分拔出しライン16から得られる。

## 【0021】

さらに不純物の少ないメタクリル酸メチルを製造する場合は、第2の低沸点（軽質）成分を精製し、混入しているメチル*t*-ブチルエーテルを除去するのが望ましい。まず、第2低沸点成分供給ライン15より第2の低沸点（軽質）成分がメタノール精製蒸留塔4に供給される。メタノール精製蒸留塔4では、第2の低沸点成分を蒸留することによって、メタノールおよびメチル*t*-ブチルエーテルを含む第3の低沸点（軽質）成分と、メタノールを99.8重量%含む第3の高沸点（重質）成分とに分離される。エステル化原料としては、この第3の高沸点（重質）成分を使用する。その場合、第3の高沸点成分は、第3高沸点成分拔出しライン17aから得られる。また、第3の低沸点成分は、第3低沸点成分拔出しライン18から得られる。

## 【0022】

第3の高沸点（重質）成分中には微量のｔ－ブチルアルコールおよび水が混入している。これを精製して完全に取り除き、得られたエタノールをエステル化原料として用いてもよい。まず、第3の高沸点（重質）成分が第3高沸点成分供給ライン17よりメタノール精製蒸留塔5に供給される。メタノール蒸留塔5では、第3の高沸点成分を蒸留することによって、メタノールを99.9重量%以上含む第4の低沸点（軽質）成分と、ｔ－ブチルアルコールならびに水を含む第4の高沸点（重質）成分とに分離される。エステル化原料として、この第4の低沸点（軽質）成分を使用することにより極めて不純物の少ないメタクリル酸メチルを製造することができる。この場合、第4の低沸点成分は、第4低沸点成分拔出しライン19から得られる。また、第4の高沸点成分は、第4高沸点成分拔出しライン20から得られる。

## 【0023】

本実施形態では、メタノールを回収する工程を図1を示して説明したが、回収メタノールの精製の順序に関しては、本実施形態に特に限定されるものではなく、以下の（I）～（IV）の成分をエステル化の原料として用いればよい。

## 【0024】

（I）メタノール、ｔ－ブチルアルコール、水およびメチルｔ－ブチルエーテルを含む成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

（II）前記（I）の成分から、メチルｔ－ブチルエーテルを分離して得られる成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

（III）前記（I）の成分から、ｔ－ブチルアルコールおよび水を分離して得られる成分であって、メタノールを95重量%以上含む成分

（IV）前記（I）の成分から、ｔ－ブチルアルコール、水およびメチルｔ－ブチルエーテルを分離して得られる成分であって、メタノールを99.9重量%以上含む成分

## 【0025】

もう一方のメタクリル酸メチルの製造原料であるメタクロレインは、イソブチレン分離工程2から得られたイソブチレンやｔ－ブチルアルコールまたはイソブタンを原料に用いて、公知の方法により接触気相酸化することによって得られる

## 【 0 0 2 6 】

メタクリル酸も同様に、イソブチレン分離工程 2 から得られたイソブチレンや t-ブチルアルコール、イソブタン、メタクロレインまたはイソブチルアルデヒドを原料に用いて、公知の方法により接触気相酸化によって得られる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の実施形態において、メタクリル酸と前記回収メタノールを反応させるエステル化触媒としては、多孔性の強酸性陽イオン交換樹脂を使用する。多孔性の強酸性陽イオン交換樹脂としては、たとえば、DUOLITE C-26CH (住友化学工業株式会社製) などが挙げられる。

## 【 0 0 2 8 】

エステル化反応は、懸濁床または固定床形式で、液相において 70~120℃ の温度条件下に行う。なお、このとき反応液中に重合禁止剤を添加してもよい。添加する重合禁止剤としては公知のものが使用でき、たとえばハイドロキノン、フェノチアジンおよびメトキノンなどを挙げることができる。

## 【 0 0 2 9 】

エステル化反応で得られた生成物は、常法に従い蒸留によって精製する。すなわち蒸留によって、反応により生成したメタクリル酸メチルと水および未反応のメタノールを含む留出液と、未反応のメタクリル酸を主成分とする高沸点成分に分離する。留出液は、冷却して油相と水相に分離し、油相はさらに蒸留精製してメタクリル酸メチルを得る。水相は、蒸留してメタノールを回収し、エステル化工程に還流し再利用する。一方、前記高沸点成分は、そのままエステル化工程に還流し再利用してもよいが、蒸留することによってメタクリル酸を回収し、エステル化工程に還流するのが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

以下、回収メタノールの精製試験例および実施例により本発明を詳細に説明する。

## 【 0 0 3 1 】

(試験例 1)

メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解生成物から得られる前述の第2の低沸点成分のモデル液を用いて回収メタノールの精製試験を行った。すなわち、ガラス製蒸留装置を使用し、粗メタノールの分離蒸留を行った。蒸留塔は、直径30 mm  $\phi$  のガラス製円筒カラムに、直径3 mm  $\phi$  のディクソンパッキンを高さ120 cmまで充填したものをを用いた（理論段数23段）。蒸留塔底部には2 Lのガラス製フラスコを、塔頂には水冷式コンデンサーをそれぞれ接続し、蒸留により不純物であるメチルｔ-ブチルエーテルの留去を行った。

## 【0032】

運転圧力は大気圧とし、蒸留塔の加熱はオイルバスを使用して、底部のフラスコを加熱することで行った。原料液は、不純物としてメチルｔ-ブチルエーテル0.9重量%、ｔ-ブチルアルコール0.09重量%、その他数%のイナー分および若干量の水を含む98重量%メタノール溶液を使用し、毎時1200 gの割合で供給した。塔頂コンデンサーで凝縮させた留出液は、毎時6 gの割合で一部を抜き出し、残りの留出液を全量蒸留塔へ還流させた。またコンデンサーで凝集しないイナー分は、毎時29 gの割合でベントガスとして系外へ放出させた。缶液は毎時1165 gの割合でフラスコから抜き出しを行い、塔底には空気を毎時300 mlの割合で供給した。缶から抽出した液中のメチルｔ-ブチルエーテルが2 ppm以下、ｔ-ブチルアルコールが0.09重量%となったとき、塔頂温度は62.5℃、缶液温度は66.5℃、缶抜きし液中のメタノール濃度が99.8重量%であった。

## 【0033】

## (試験例2)

試験例1で用いたものと同様のガラス製蒸留装置を使用し、蒸留塔には直径3 mm  $\phi$  のディクソンパッキンを高さ150 cmまで充填（理論段数27段）し、メタノールを留去させて精製を行った。原料液は、前述第3の高沸点成分のモデル液として試験例1で得られた缶抜きし液を使用し、毎時325 gの割合で供給した。留出液の抜きし量は毎時318.5 gとし、残りの留出液は蒸留塔に還流させた。缶液の抜きし量は毎時6.5 gとし、塔底からの空気の供給量は試験例1と同量とした。留出液中のメチルｔ-ブチルエーテルが2 ppm以下、ｔ-ブ

チルアルコールが 3 p p m となったとき、塔頂温度は 6 4 . 5℃、缶液温度は 6 8 . 5℃、留出液中のメタノール濃度は 9 9 . 9 重量%であった。

## 【 0 0 3 4 】

## (実施例 1)

試験例 2 で得られたメタノールを用いてメタクリル酸試薬とエステル化反応を行い、メタクリル酸メチルの製造を行った。エステル化反応は、エステル化触媒としてイオン交換樹脂 DUOLITE (住友化学工業株式会社製) を充填した内径 2 4 m m  $\phi$ 、高さ 5 0 0 m m の SUS 3 0 4 製固定床反応器を用いて行った。試験例 2 で得られたメタノール 2 0 重量%、メタクリル酸 8 0 重量%からなる反応液を、8 0℃に保った固定床反応器の下部から、2 4 5 K P a の加圧下で連続的に通液してエステル化反応を行った。反応精製物は、常法に従って蒸留により精製し、メタクリル酸メチルを得た。メタクリル酸のメタクリル酸メチルへの転化率は、4 7 ~ 8 % であった。

## 【 0 0 3 5 】

## (比較例 1)

試薬特級メタノールを用いた以外は、実施例 1 と同様にして行った。メタクリル酸のメタクリル酸メチルへの転化率は、4 7 ~ 8 % であった。

## 【 0 0 3 6 】

実施例 1 および比較例 1 で得られたメタクリル酸メチル中の不純物を、ガスクロマトグラフ法で分析した結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 3 7 】

【表 1】

不純物	イソブチレン (%)	t-ブチルアルコール (%)	メチルト-ブチルエーテル (%)	メチルス-ブチルエーテル (%)
実施例 1	<0.0001	<0.0002	<0.0002	<0.0002
比較例 1	<0.0001	<0.0002	<0.0002	<0.0002

## 【 0 0 3 8 】

表 1 より、メチルト-ブチルエーテルの接触分解反応生成物から回収したメタノールを精製してエステル化原料として用いても、比較例 1 の純度の高い試薬メ

タノールを用いた場合と同様、不純物の少ないメタクリル酸メチルが得られることが判った。

## 【0039】

本発明の実施の他の形態であるメタクリル酸エステルの製造装置は、以下に述べるような構成である。

## 【0040】

本発明の製造装置は、(f) メチルｔ-ブチルエーテルを接触分解させる接触分解手段と、(g) 前記接触分解手段によって得られる生成物から、イソブチレンを含む成分を分離するイソブチレン分離手段と、(h) 前記接触分解手段によって得られる生成物から、メタノールを回収するメタノール回収手段と、(i) 前記イソブチレン分離手段によって得られたイソブチレンを接触気相酸化することによって、メタクリル酸またはメタクロレインを得る酸化手段と、(j) エステル化触媒を用いて、前記酸化手段によって得られたメタクリル酸またはメタクロレインと、前記メタノール回収手段で得た上記(I)～(IV)のいずれかの成分とを反応させてエステル化するエステル化手段とから構成される。

## 【0041】

本発明のメタクリル酸メチルの製造装置で、メタクリル酸メチルを製造すれば、不純物のほとんどない高純度のメタクリル酸メチルを得ることができ、原料のコストも大幅に抑えることができる。

## 【0042】

## 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、メチルｔ-ブチルエーテルを接触分解して得られる反応生成物から回収したメタノールを用い、同様にメチルｔ-ブチルエーテルの接触分解で得られたイソブチレンを接触気相酸化して得られるメタクリル酸またはメタクロレインとエステル化反応させることによってメタクリル酸メチルを製造する製造方法を提供することができる。これによりメタノール資源の有効利用が図られる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】



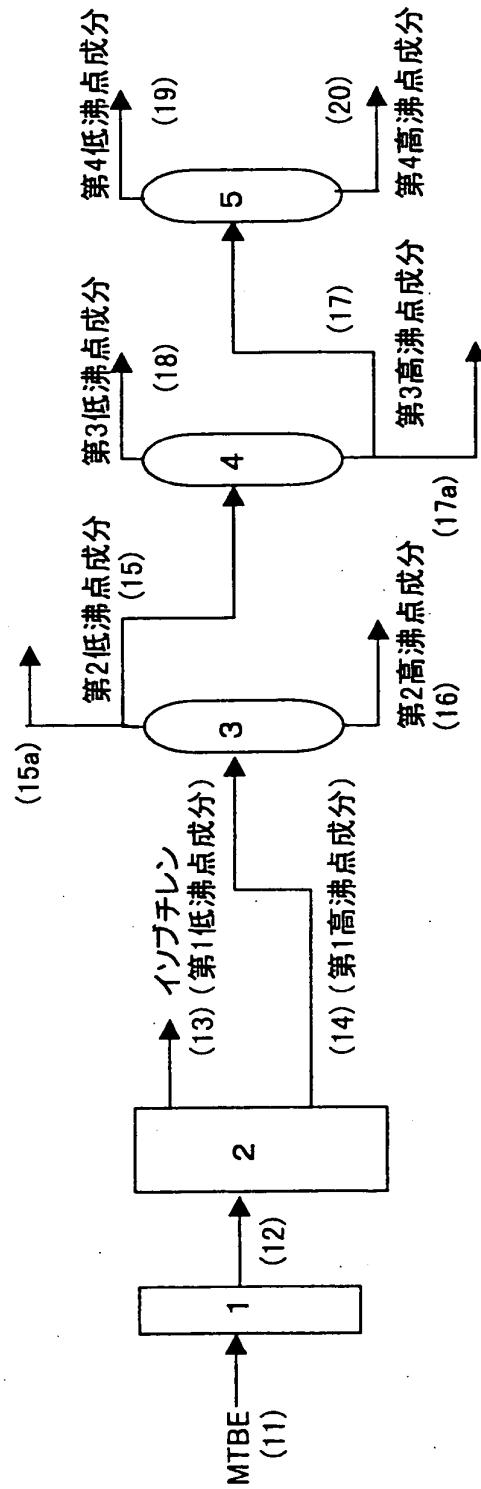
メチルｔ-ブチルエーテルの接触分解反応生成物からメタノールを回収する工程を示すフロー図である。

【符号の説明】

- 1 接触分解工程
- 2 イソブチレン分離工程
- 3 メタノール回収塔
- 4, 5 メタノール精製蒸留塔
- 1 1 メチルｔ-ブチルエーテル供給ライン
- 1 2 接触分解反応生成物供給ライン
- 1 3 精製イソブチレン取出しライン
- 1 4 第 1 高沸点成分供給ライン
- 1 5 第 2 低沸点成分供給ライン
- 1 5 a 第 2 低沸点成分拔出しライン
- 1 6 第 2 高沸点成分拔出しライン
- 1 7 第 3 高沸点成分供給ライン
- 1 7 a 第 3 高沸点成分拔出しライン
- 1 8 第 3 低沸点成分拔出しライン
- 1 9 第 4 低沸点成分拔出しライン
- 2 0 第 4 高沸点成分拔出しライン

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メチルtertブチルエーテルの接触分解生成物からメタノールを回収し、これを再利用するメタクリル酸メチルの製造方法を提供する。

【解決手段】 メチルtertブチルエーテルの接触分解反応液からイソブチレンを留去して得られた反応液から、蒸留によって回収したメタノールと、接触分解によって得られたイソブチレンを接触気相酸化して得られるメタクロレインまたはメタクリル酸とを、エステル化触媒の存在下反応させてメタクリル酸メチルを製造する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社